

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-249131

(43)Date of publication of application : 05.09.2003

---

(51)Int.CI. H01B 13/00  
C01B 13/32  
C01G 19/00  
C01G 30/00

---

(21)Application number : 2002-049634 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.2002 (72)Inventor : TADAKUMA YOSHIO

---

## (54) MANUFACTURING METHOD FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method for transparent conductive film which is low in resistivity and high in light transmittance by means of application of metallic nanoparticles.

**SOLUTION:** The manufacturing method includes the processes of applying a solution containing metallic nanoparticles on a substrate to make an applied layer, drying the layer, and burning the layer to form a transparent conductive film. The metallic nanoparticles are oxidized to form metal oxide at any process among these processes.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The manufacture approach of the transparency electric-conduction film characterized by for the metal of said metal nano particle to oxidize and to become a metallic oxide at the process of either said spreading process, said desiccation process and said baking process including the spreading process which applies the coating liquid containing a metal nano particle on a substrate, and forms a spreading layer, the desiccation process which dry this spreading layer, and the baking process which calcinate said spreading layer and use as the transparency electric-conduction film.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the manufacture approach of the transparency electric conduction film of having used ultrafine particle colloid for the detail more, about the manufacture approach of the transparency electric conduction film used as electrodes, such as a liquid crystal display component (LCD), a touch panel, a plasma display panel (PDP), and an electroluminescent element (EL).

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** In recent years, many liquid crystal displays, electroluminescence displays, etc. are used as a display. The transparent electrode is used for the display device and the drive circuit part at these displays. Resistance is small on the transparency electric conduction film, and the metallic-oxide film with sufficient transparency fits it. As an approach of forming the metallic-oxide film on a substrate, the sputtering method, vacuum deposition, or the ion beam method is learned. Since an expensive facility like vacuum devices is needed according to these approaches, a manufacturing cost rises. Since it is furthermore manufactured in a vacuum, it is difficult to restrict the magnitude of the thin film which can be manufactured and to form the transparency electric conduction film of a large area.

**[0003]** As other approaches of forming the transparency electric conduction film, the forming-membranes method by the applying method is examined. For example, conductive metallic oxide, such as ITO, and ATO, IZO, is mixed to a binder or resin, and a solvent as an electrical conducting material, and the method of applying and calcinating on a substrate the paste which homogeneity was made to distribute is learned. Although this approach has the advantage of not receiving constraint in the magnitude of a substrate and not needing special film production equipment, when using it for the application as antistatic film etc., it is enough, but that conductivity is insufficient when using as a transparent electrode. When the electric conduction film is formed by the applying method, since a binder or other additives exist at the time of spreading and baking, that conductivity becomes low bars contact between conductive-metallic-oxide particles, and it is considered because sufficient conductivity is not discovered.

**[0004]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** As an approach of solving such a problem, the configuration of an conductive-metallic-oxide particle is controlled to JP,5-24836,A, and the method of improving contact of particles is indicated. However, by this approach, unless the volume of the particle which once deposited out of the gaseous phase changes, it is not expectable that a contact part increases further. Generally, the volume increases a metal by combining with oxygen. For example, the consistencies of indium oxide ( $In_2O_3$ ) are 7.18 g/cm<sup>3</sup> to the consistencies of a metal indium being 7.31 g/cm<sup>3</sup>. This shows that the volume of a particle increases, when the indium which constitutes a metal indium particle clearly combines with oxygen. A metal nano particle oxidizes easily that grain size is furthermore nano size also at a room temperature, and it becomes a metallic oxide.

**[0005]** This invention makes it a technical problem for resistivity to offer the manufacture approach of the low transparency electric conduction film with high light transmittance by

applying the colloidal solution containing a metal nano particle to a substrate, and changing metal particles into a metallic oxide at the process of spreading, desiccation or baking either. Moreover, this invention makes it a technical problem to offer the manufacture approach that the transparency electric conduction film of a large area can be manufactured, by simple actuation.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the manufacture approach of the transparency electric conduction film of this invention The spreading process which applies the coating liquid containing a metal nano particle on a substrate, and forms a spreading layer, It is characterized by for the metal of said metal nano particle oxidizing and becoming a metallic oxide including the desiccation process which dries this spreading layer and forms membranes, and the baking process which calcinates said spreading layer and is used as the transparency electric conduction film, at the process of either said spreading process, said desiccation process and said baking process.

[0007] By the manufacture approach of this invention, it changes to a metallic oxide at the process of either a spreading process, a desiccation process and a baking process, the particle volume increases, and the contact part between particles is increasing the metal in a metal nano particle. Moreover, metal nano particles weld in a baking process. Consequently, resistivity serves as transparency electric conduction film containing a metallic oxide with light transmittance it is low and high. Moreover, its large-sized equipment used for vacuum deposition etc. is unnecessary, and since the transparency electric conduction film of a large area can be manufactured easily, especially when scaling up manufacture, it is advantageous [ the manufacture approach of this invention ]. In addition, in this invention, oxidation of the metal in said nano particle may advance at any one process, or may advance at two or more processes.

[0008] The spreading process which applies on a substrate the coating liquid which contains the mixture of the compound metal nano particle which consists of two or more kinds of metals, or two or more kinds of metal nano particles as one mode of this invention, and forms a spreading layer, The desiccation process which dries this spreading layer and forms membranes, and the baking process which calcinates said spreading layer and is used as the transparency electric conduction film are included. At the process of either said spreading process, said desiccation process and said baking process The manufacture approach of the transparency electric conduction film characterized by for said two or more kinds of metals contained in the mixture of said compound metal nano particle and/or said metal nano particle oxidizing, and becoming a metallic oxide is offered.

[0009] Moreover, two or more kinds of the metallic compounds or the metal cations from which a metal kind differs are returned under existence of a reducing agent as one mode of this invention. The manufacture approach of the above-mentioned transparency electric conduction film including the process which prepares said metal nano particle (or said compound metal nano particle); the average grain size of said metal nano particle (or said compound metal nano particle) The manufacture approach of the above-mentioned transparency electric conduction film characterized by being 1-20nm; Said metal includes two kinds of metal kinds. Manufacture approach; of the above-mentioned transparency electric conduction film characterized by being the element with which at least two kinds are chosen from 2B of the 4th or 5th period, 3B and 4B, and 5B group in the short period mold periodic table of an element is offered.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained more to a detail. A metal nano particle is used in this invention. It is desirable to use the nano particle containing two or more kinds of metallic elements as said metal nano particle. The compound metal nano particle which contains altogether said two or more kinds of metals in 1 particle can also be used, and the mixture of the metal nano particle which contains two or more kinds of said metaled some or all in a particle different, respectively can also be used (hereafter, when calling it a "nano particle", it uses with the concept containing both modes). Especially, it is desirable to use a compound metal nano particle. In this specification, each gestalt from which two or more metal kinds constitute the particle is included in a compound metal nano particle. two or more metal

kinds -- an interaction -- doing -- suiting -- existing -- \*\*\*\* -- the condition that may exist separately independently and the solid solution, an eutectic, a compound, or they specifically live together, core shell structure, and a mere ununiformity -- the mode of a mixture is contained. Moreover, a nano particle can acquire effectiveness, if the metal part remains that there should just be a part which the metal has exposed to a front face even if surface [ a part of ] is oxidizing or hydroxylating.

[0011] As for the grain size of the nano particle used for this invention, it is desirable that it is 1–20nm on an average, and it is more desirable that it is 1–10nm. Moreover, when using the manifestation of various quantum size effects, the so-called monodisperse particle is desirable. Coefficient of variation is desirable and the monodisperse particle as used in the field of this invention is 10% or less still more preferably 20% or less more preferably 30% or less. The average grain size of a nano particle can be measured with a transmission electron microscope (TEM).

[0012] In this invention, a nano particle has a desirable nano particle including at least two or more kinds of 2B of the 4th and 5th periods, 3B and 4B, and 5B group in the short period mold periodic table of an element. Specifically, the mixture of compound metal nano particles, such as InSn, InZn, ZnSn, SbSn, and ZnInSn, or the metal nano particle which contains these in a separate particle is desirable. Although all atomic ratios were displayed integrally, an atomic ratio can be made into the ratio of arbitration not only in these.

[0013] Said nano particle can be prepared by returning two or more kinds of the metallic compounds or the metal cations from which a metal kind differs under existence of a reducing agent. It is obtained by adding a suitable reducing agent, making it dissolve and/or distribute in a solvent at a desired rate, specifically heating two or more kinds of metallic compounds with which metal kinds differ if needed, and mixing violently. Generally the temperature field at the time of compounding said nano particle is 5–95 degrees C, and, generally reaction time is 10 minutes – 3 hours. pH of the solution before adding a reducing agent is greatly influenced to the reaction yield and the presentation ratio of a particle which were prepared. The yield of a reaction is a chemical analysis by ICP, and the presentation ratio of each particle can be checked by the superresolution TEM, such as FE-TEM.

[0014] As metallic compounds used as the raw material of the above-mentioned nano particle, there is organic-acid salt [, such as inorganic-acid salt /, such as a metaled halogenide, a sulfation object, and a nitric-acid ghost, /; and formic acid, and an acetylation object, ]; etc. As a reducing agent, although tetrahydroborate, dimethylamine borane, a hydrazine, and phosphinate are desirable, especially tetrahydroborate is desirable. Moreover, these reducing agents, a suitable catalyst, etc. may be used together.

[0015] As a solvent which dissolves and/or distributes said nano particle Water; Ester; methyl ethyl ketones, such as butyl acetate and a cellosolve acetate, Ketones, such as a cyclohexanone and methyl isobutyl ketone; Dichloromethane, Amides [, such as chlorinated-hydrocarbon; dimethylformamide ], such as 1,2-dichloroethane and chloroform; A cyclohexane, Hydrocarbons, such as a heptane, an octane, and an isoctane; A tetrahydrofuran, The ether, such as ethyl ether and dioxane; Ethanol, n-propanol, Fluorine system solvents, such as alcoholic;2, such as isopropanol, n-butanol, and diacetone alcohol, 2 and 3, and 3-tetra-FURORO propanol; Ethylene glycol monomethyl ether, Glycol ether [, such as ethylene glycol monoethyl ether and propylene glycol monomethyl ether, ]; etc. can be mentioned. These solvents can be used in consideration of the dispersibility of a colloidal particle combining independent or two sorts or more.

[0016] The colloidal dispersion liquid of the mixture of the metal nano particle included in the particle which is a compound metal nano particle which contains two or more kinds of metals in 1 particle, or changes with above-mentioned reactions, respectively is obtained. Since this colloidal dispersion liquid contains impurities, such as an unreacted object and reaction by-product, it is desirable to use an ultrafiltration as coating liquid, after a line removes an impurity several times. When washing after filtration, colloid uses the penetrant remover which does not cause condensation.

[0017] In colloidal dispersion liquid, it is desirable to make organic compounds, such as an adsorbent compound (dispersant) or a surfactant, contain. Said adsorbent compound and surfactant are contributed to the improvement in stability of colloidal dispersion liquid, and

insulating reservation of a colloidal particle by carrying out adsorption etc. on the surface of a colloidal particle, and carrying out surface qualification of the colloidal particle. Colloid may be a hydrophilic property or may be hydrophobicity. As said adsorbent compound, the compound containing -SH, -CN, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>OH, -SOOH, -OPO(OH)<sub>2</sub>, and -COOH etc. is effective, and -SH or -COOH content compound is [ among these ] desirable. It is desirable to use the adsorbent compound which has a hydrophilic radical (for example, {-SO<sub>3</sub>M and -COOM (M expresses a hydrogen atom, an alkali-metal atom, or an ammonium molecule)}) in the case of hydrophilic colloid. Moreover, it is desirable to also make anionic surface active agents (for example, aerosol OT, sodium dodecylbenzenesulfonate, etc.), the Nonion nature surface active agents (for example, alkyl ester, the alkylphenyl ether, etc. of the poly alkyl glycol), a fluorochemical surfactant, and hydrophilic giant molecules (for example, hydroxyethyl cellulose, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, a polyethylene glycol, etc.) contain in colloidal dispersion liquid.

[0018] In said colloidal dispersion liquid, you may add [ for the purpose of various additives, such as an antistatic agent, UV absorbent, a plasticizer, and a giant-molecule binder, ] besides organic compounds, such as said adsorbent compound.

[0019] After removing the unnecessary salt in the colloidal dispersion liquid prepared by the above-mentioned approach by the desalting methods, such as a centrifuge method, an electrodialysis process, and an ultrafiltration method, using as coating liquid is desirable. In order to use as coating liquid, as for the electrical conductivity of colloidal dispersion liquid, it is desirable that it is below 1,000microS/cm, and it is more desirable that it is below 100microS/cm.

[0020] Then, a solvent is added further, or is condensed, and it adjusts to desired concentration, and uses as coating liquid.

[0021] The manufacture approach of this invention carries out the metal which is the process of either said spreading process, said desiccation process and said baking process, and is contained in a nano particle including the spreading process which applies said coating liquid on a substrate and forms a spreading layer, the desiccation process which dries this spreading layer, and the baking process which calcinates said spreading layer and use as the transparency electric-conduction film oxidizing, and becoming with a metallic oxide as the description. It changes to a metallic oxide at the process of either a spreading process, a desiccation process and a baking process, the particle volume increases, and the contact part between particles increases the metal in said nano particle. Furthermore, in a baking process, between particles welds said nano particle, and it serves as transparency electric conduction film with high conductivity and transparency. Consequently, resistivity serves as low transparency electric conduction film with high light transmittance. Moreover, its large-sized equipment used for vacuum deposition etc. is unnecessary, and since the transparency electric conduction film of a large area can be manufactured easily, especially when scaling up manufacture, it is advantageous [ the manufacture approach of this invention ].

[0022] At said spreading process, on a substrate, said coating liquid is applied and a spreading layer is formed. There is especially no limit about the method of application, and various approaches, such as a spin coat, a DIP coat, an extrusion coat, and a bar coat, can be used. Oxidation of said nano particle advances oxidation of the nano particle in said coating liquid, or on a substrate by carrying out a spreading process under oxygen existence (for example, the inside of air).

[0023] As an ingredient of the substrate used for this invention, quartz glass, alkali free glass, Glass;aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, such as crystallization clear glass, Pyrex (trademark) glass, and sapphire, MgO, Acrylic resin [ , such as inorganic material; polycarbonate; polymethylmethacrylate ], such as BeO, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ThO<sub>2</sub>, CaO, GGG (GADOLIUM gallium garnet); A polyvinyl chloride, Metal; etc. can be mentioned. vinyl chloride system resin [ , such as a vinyl chloride copolymer, ]; -- epoxy resin; -- polyarylate; -- Pori Sall John; -- polyether ape phon; -- polyimide; -- fluororesin; -- phenoxy resin; -- polyolefine system resin; -- nylon; -- styrene resin; ABS-plastics; -- They may be used together by request. According to an application, it can choose from these ingredients suitably, and can consider as flexible base materials, such as the shape of

a film, or a base material with rigidity. In addition, the configurations of said substrate may be which configurations, such as the shape of the shape of discoid and a card, and a sheet.

[0024] Between said substrate and said transparency electric conduction film, undercoat may be prepared for the purpose, such as an improvement of the smoothness of said support surface, improvement in adhesive strength, and deterioration prevention of the transparency electric conduction film. As an ingredient of this undercoat, for example Polymethylmethacrylate, an acrylic acid and a methacrylic-acid copolymer, A styrene maleic anhydride copolymer, polyvinyl alcohol, N-methylol acrylamide, A styrene vinyltoluene copolymer, chlorosulfonated polyethylene, A nitrocellulose, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, chlorinated polyolefins, High polymers, such as polyester, polyimide, vinyl acetate and a vinyl chloride copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, polyethylene, polypropylene, and a polycarbonate; surface treatment agents, such as light, thermosetting or electron ray hardening resin; and a coupling agent, etc. are mentioned. As an ingredient of said under coat, an ingredient excellent in the adhesion of a base material and a particle layer is desirable, and, specifically, thermosetting or light and electron ray hardening resin, and coupling agents (for example, a silane coupling agent, a titanate system coupling agent, a germanium system coupling agent aluminate coupling agent, etc.) are desirable.

[0025] Said undercoat can make a suitable solvent able to dissolve or distribute the above-mentioned ingredient, can prepare coating liquid, and can form it by applying this coating liquid to a support surface using the applying methods, such as a spin coat, a DIP coat, an extrusion coat, and a bar coat. Generally the thickness (at the time of desiccation) of said undercoat has desirable 0.001–20 micrometers, and its 0.005–10 micrometers are more desirable.

[0026] Said spreading layer is dried after said spreading process, and the solvent in a spreading layer is removed. Oxidation of said metal nano particle in a spreading layer advances by drying said spreading layer under oxygen existence (for example, the inside of air). In addition, with a desiccation process, it uses in the semantics of the process which removes the dispersion medium of the colloidal solution. When a desiccation process may be performed as a part of other processes, for example, it calcinates with a reduced pressure environment at the time of spreading, the preceding paragraph story of a baking process will serve as a desiccation process.

[0027] Said spreading layer is calcinated after said desiccation process, and it considers as the transparency electric conduction film. Oxidation of said metal nano particle advances by calcinating under existence of oxygen (for example, the inside of air). The organic compound which the metal nano particle in said spreading layer is fused, and serves as a continuum by baking, and is contained in a spreading layer is removed by baking, and conductivity discovers it. Baking can be performed using an electric furnace etc. Generally 100–600 degrees C of burning temperature are desirable, 300–500 degrees C is more desirable, for [ 10 minutes ] – 4 hours of firing time are desirable, and it is more desirable. [ of for / 20 minutes / – 1 hour ] In order to advance oxidation of a metal nano particle, after predetermined carries out time amount baking at temperature predetermined in the inside of air, it can also calcinate under the ambient atmosphere of inert gas, such as an argon, or nitrogen gas.

[0028] The manufactured transparency electric conduction film has high conductivity. As for the surface-electrical-resistance value of said transparency electric conduction film, it is desirable that they are below 500ohms / \*\*, and it is more desirable that they are below 100ohms / \*\*. Moreover, the manufactured transparency electric conduction film has high light transmittance to the light of a light region, in 550nm, it is desirable that it is 80% or more, and, as for light transmittance, it is more desirable that it is 90% or more.

[0029] About the thickness of said transparency electric conduction film, although there is especially no limit, its 5–1000nm is desirable, and its 10–500nm is more desirable. Multiplex spreading can also be performed if needed to thicken thickness. Moreover, although desirable range also differs according to the class of used metal, and an application about the content of the metal in said transparency electric conduction film, or a compound metal, generally, 10 – 10000 mg/m<sup>2</sup> is desirable, and 20 – 5000 mg/m<sup>2</sup> is more desirable.

[0030] The transparent conductive film of this invention is applicable to electrodes, such as a

liquid crystal display component (LCD), a touch panel, a plasma display panel (PDP), and an electron luminescence (EL) component, after performing processing of patterning etc. by request after that.

[0031]

[Example] An example is given below and this invention is explained to it still more concretely. Unless the ingredient shown in the following examples, a reagent, the amount of substance and its rate, actuation, etc. deviate from the main point of this invention, it follows and the range of this invention is not the thing which can be changed suitably and which is restricted to the following examples.

[0032] [Preparation of Sn/In compound nano particle using example 1:NaBH4] indium chloride (III) 4.97g, chlorination tin (IV)5 hydrate 0.877g and L-tartaric acid It is deoxidation water about 10.1g. It was made to dissolve in 250mL, it stirred enough, and A-1 liquid was prepared. Moreover, potassium hydroxide It is deoxidation water about 13.4g. It was made to dissolve in 200mL, it stirred enough, and B liquid was prepared. Furthermore, it is sodium tetrahydroborate. It is deoxidation water about 7.15g. It dissolved in 50mL, it stirred enough, and C fluid was prepared. At the room temperature, A-1 liquid and B liquid were mixed in the 3 Thu openings flask of 500mL(s), and it fully stirred in it. pH of a solution was 8.5. It foamed, shortly after adding the C fluid which is a reducing agent to this mixed solution. When the temperature up of the reaction container was moved and carried out to the thermostat, reduction started, the solution changed from transparency to blackish brown, and the dispersion liquid of a Sn/In compound nano particle were obtained. The reaction was performed for 60 minutes at 60 degrees C, and the temperature was made to lower to a room temperature by natural air cooling after termination.

[0033] [Preparation of Sb/Sn compound nano particle using example 2:NaBH4] chlorination tin (IV)5 hydrate 7.89g, antimony(III) chlo-ride 0.57g and 10.1g of L-tartaric acids were dissolved in deoxidation water 250mL, it stirred enough, and A-2 liquid was prepared. Moreover, potassium hydroxide It is deoxidation water about 13.4g. It was made to dissolve in 200mL, it stirred enough, and B liquid was prepared. Furthermore, it is sodium tetrahydroborate. It is deoxidation water about 7.15g. It dissolved in 50mL, it fully stirred, and C fluid was prepared. At the room temperature, A-2 liquid and B liquid were mixed in the 3 Thu openings flask of 500mL(s), and it fully stirred in it. pH of a solution was 8.5. It foamed, shortly after adding the C fluid which is a reducing agent to this mixed solution. When the temperature up of the reaction container was moved and carried out to the thermostat, reduction started, the solution changed from transparency to blackish brown, and the dispersion liquid of a Sb/Sn compound nano particle were obtained. The reaction was performed for 60 minutes at 60 degrees C, and the temperature was made to lower to a room temperature by natural air cooling after termination.

[0034] [Preparation of example 3:Sn/In hydroxide particle] indium chloride (III) 4.97g and chlorination tin (IV)5 hydrate About 0.877g, it is deoxidation water. It was made to dissolve in 250mL, it stirred enough, and A-3 liquid was prepared. Put A-3 liquid into the 3 Thu openings flask of 500mL(s), and aqueous ammonia was made dropped 12%, cooling at 0 degree C, and the dispersion liquid of a Sn/In hydroxide particle were obtained. pH of a solution was 8.5 and reaction time was for 60 minutes.

[0035] [Preparation of example 4:Sb/Sn hydroxide particle] chlorination tin (IV)5 hydrate In 7.89g and 0.57g of antimony(III)s chlo-ride, it is deoxidation water. It was made to dissolve in 250mL, it stirred enough, and A-4 liquid was prepared. Put A-3 liquid into the 3 Thu openings flask of 500mL(s), and aqueous ammonia was made dropped 12%, cooling at 0 degree C, and the dispersion liquid of a Sb/Sn hydroxide particle were obtained. pH of a solution was 8.5 and reaction time was for 60 minutes.

[0036] It put after preparing the compound nano particle of Example 1 – Example 5 until precipitate and a supernatant separated the solution completely under nitrogen-gas-atmosphere mind. It put again and precipitate and a supernatant were separated, after carrying out optimum dose addition and stirring deoxidation water after carrying out the cast away only of the supernatant. This actuation was repeated until the electrical conductivity of a supernatant became below 10microS/cm. Finally precipitate was further condensed by centrifugal separation.

The conditions of centrifugal separation were for 5 minutes in 2000rpm. The supernatant was discarded after centrifugal separation, water was added so that it might become suitable concentration, and an acetic acid and aqueous ammonia adjusted to pH4. When this solution was violently stirred in air, the sample of Example 1 and Example 2 became the transparency solution of thin yellow from the dark-brown solution (colloid 1 and colloid 2). On the other hand, the sample given in Example 3 and Example 4 became a solution with the cloudy transparent solution (colloid 3 and colloid 4). In this way, the average grain size of the obtained particle was [ at 3.5nm and colloid 2 / in 3.8nm and colloid 3 ] 3.6nm in colloid 1 in 3.4nm and colloid 4.

[0037] 0.5mL was carried on the 50mmx50mm glass substrate, by the rotational frequency 500 – 2000rpm, the spin coat of each of the prepared colloidal dispersion liquid 1–4 was carried out for 20 seconds, and it was applied. Thus, the obtained thin film was dried at 80 degrees C for 2 hours. After calcinating the thin film which ended desiccation for 30 minutes at 500 degrees C under an air ambient atmosphere using an electric furnace, it was further calcinated for 30 minutes at 500 degrees C under the argon ambient atmosphere. XRD of a sample which calcinated colloid 1 and colloid 3 on the above-mentioned conditions after spreading and desiccation showed the peak of crystalline ITO. Moreover, XRD of a sample which calcinated colloid 2 and colloid 4 on the above-mentioned conditions after spreading and desiccation showed the peak of crystalline ATO.

[0038] By Mitsubishi Petrochemical Law Lester MCP-T600, the resistivity of the thin film after baking measured light transmittance with Shimadzu UV-3100PC, respectively. The surface-electrical-resistance value, thickness, and light transmittance of each sample were summarized in Table 1.

[0039]

[Table 1]

試料	材料	表面抵抗値 (Ω/□)	膜厚 (μm)	光透過率 (550 nm)
コロイド1 (本発明)	ITO	70	0. 52	0. 85
コロイド2 (本発明)	ATO	500	0. 56	0. 89
コロイド3 (比較例)	ITO	350	0. 54	0. 79
コロイド4 (比較例)	ATO	900	0. 52	0. 82

[0040]

[Effect of the Invention] According to this invention, resistivity can offer the manufacture approach of the low transparency electric conduction film with high light transmittance like by applying to a substrate the colloidal solution containing a metal nano particle explained above, and changing metal particles into a metallic oxide at the process of spreading, desiccation or baking either. Moreover, according to this invention, the manufacture approach that the transparency electric conduction film of a large area can be manufactured can be offered by simple actuation.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-249131  
(P2003-249131A)

(43)公開日 平成15年9月5日(2003.9.5)

(51)Int.Cl'

H 01 B 13/00  
C 01 B 13/32  
C 01 G 19/00  
30/00

識別記号

5 0 3

F I

H 01 B 13/00  
C 01 B 13/32  
C 01 G 19/00  
30/00

テ-マ-ト\*(参考)

5 0 3 B 4 G 0 4 2  
4 G 0 4 8  
A 5 G 3 2 3

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願2002-49634(P2002-49634)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沿210番地

(22)出願日

平成14年2月26日(2002.2.26)

(72)発明者 多田賛 労夫

神奈川県南足柄市中沿210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 110000109

特許業法人特許事務所サイクス (343  
名)F ターム(参考) 4G042 D401 DA02 D808 DC01 DD02  
DD04 D203 DE04 DE14  
4G048 AA03 AB02 AC04 AD02 AE06  
5G323 BA01 BB01 BB02 BC01

(54)【発明の名称】 透明導電膜の製造方法

## (57)【要約】

【課題】 金属のナノ粒子を用い、塗布により、比抵抗値が低く、且つ光透過率の高い透明導電膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 金属ナノ粒子を含有する塗布液を、基板上に塗布して塗布層を形成する塗布工程と、該塗布層を乾燥する乾燥工程と、前記塗布層を焼成して透明導電膜とする焼成工程とを含み、前記塗布工程、前記乾燥工程および前記焼成工程のいずれかの工程で、前記金属ナノ粒子の金属が酸化されて金属酸化物となることを特徴とする透明導電膜の製造方法である。

(2) 特開2003-249131

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属ナノ粒子を含有する塗布液を、基板上に塗布して塗布層を形成する塗布工程と、該塗布層を乾燥する乾燥工程と、前記塗布層を焼成して透明導電膜とする焼成工程とを含み、前記塗布工程、前記乾燥工程および前記焼成工程のいずれかの工程で、前記金属ナノ粒子の金属が酸化されて金属酸化物となることを特徴とする透明導電膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子（LCD）、タッチパネル、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンス素子（EL）等の電極として使用される透明導電膜の製造方法に関し、より詳細には、超微粒子コロイドを利用した透明導電膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ディスプレイとして液晶ディスプレイやエレクトロルミネッセンスディスプレイ等が多く用いられている。これらのディスプレイには、表示素子および駆動回路部分に透明電極が用いられている。透明導電膜には、抵抗値が小さく、透明性がよい、金属酸化物膜が適している。金属酸化物膜を基板上に形成する方法としては、スパッタリング法、蒸着法またはイオンビーム法等が知られている。これらの方によると、真空装置のような高価な設備が必要となるので、製造コストが上昇する。さらに真空中で製造されるため、製造可能な導電膜の大きさが制限され、大面積の透明導電膜を形成するのは困難である。

【0003】透明導電膜を形成する他の方法として、塗布法による成膜法が検討されている。例えば、導電材料としてITOやATOおよびZnO等の導電性金属酸化物をバインダーまたは樹脂と溶剤とに混合し、均一に分散させたペーストを、基板上に塗布および焼成する方法が知られている。この方法は、基板の大きさに制約を受けて、かつ特殊な製膜装置を必要としないという利点があるものの、その導電性は、帯電防止膜としての用途等に使用する場合は充分であるが、透明電極として用いる場合には不充分である。塗布法によって導電膜を形成した場合に、導電性が低くなるのは、バインダーまたはその他の添加物が、塗布および焼成時に存在しているので、導電性金属酸化物粒子間の接触を妨げ、充分な導電性が発現されないためと考えられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような問題を解決する方法として、例えば、特開平5-24836号公報には、導電性金属酸化物粒子の形状を制御し、粒子同士の接触を改善する方法が開示されている。しかし、この方法では、一旦気相中から析出した粒子の体積が変化しない限り接触部位がさらに増加することは期待できな

い。一般に、金属は酸素と結合することにより体積が増加する。例えば、金属インジウムの密度は7.31 g/cm<sup>3</sup>であるのに対して、酸化インジウム（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の密度は7.18 g/cm<sup>3</sup>である。このことは、明らかに金属インジウム粒子を構成するインジウムが酸素と結合することにより粒子の体積が増加することを示している。さらに粒子サイズがナノサイズであると、金属ナノ粒子は室温でも容易に酸化されて金属酸化物となる。

【0005】本発明は、金属ナノ粒子を含むコロイド溶液を基板に塗布し、塗布、乾燥または焼成のいずれかの工程で金属粒子を金属酸化物に変換することにより、比抵抗値が低く且つ光透過率の高い透明導電膜の製造方法を提供することを課題とする。また、本発明は、簡易な操作により大面積の透明導電膜を製造可能な製造方法を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の透明導電膜の製造方法は、金属ナノ粒子を含有する塗布液を、基板上に塗布して塗布層を形成する塗布工程と、該塗布層を乾燥して成膜する乾燥工程と、前記塗布層を焼成して透明導電膜とする焼成工程とを含み、前記塗布工程、前記乾燥工程および前記焼成工程のいずれかの工程で、前記金属ナノ粒子の金属が酸化されて金属酸化物となることを特徴とする。

【0007】本発明の製造方法では、金属ナノ粒子中の金属は、塗布工程、乾燥工程および焼成工程のいずれかの工程で金属酸化物に変化し、粒子体積が増大し、粒子間の接触部分が増加している。また、焼成工程において金属ナノ粒子同士が融着する。その結果、比抵抗値が低くかつ光透過率の高い、金属酸化物を含む透明導電膜となる。また、本発明の製造方法は、蒸着法等に使用する大型な装置が不要であり、容易に大面積の透明導電膜を製造できるので、製造をスケールアップする場合に特に有利である。なお、本発明において、前記ナノ粒子中の金属の酸化は、いずれか一つの工程で進行しても、複数の工程で進行してもよい。

【0008】本発明の一態様として、2種類以上の金属からなる複合金属ナノ粒子または2種類以上の金属ナノ粒子の混合物を含有する塗布液を、基板上に塗布して塗布層を形成する塗布工程と、該塗布層を乾燥して成膜する乾燥工程と、前記塗布層を焼成して透明導電膜とする焼成工程とを含み、前記塗布工程、前記乾燥工程および前記焼成工程のいずれかの工程で、前記複合金属ナノ粒子および/または前記金属ナノ粒子の混合物に含まれる前記2種類以上の金属が酸化されて金属酸化物となることを特徴とする透明導電膜の製造方法が提供される。

【0009】また、本発明の一態様として、還元剤の存在下で、金属種が異なる2種類以上の金属化合物または金属カチオンを還元して、前記金属ナノ粒子（または前

(3)

特開2003-249131

3

記複合金層ナノ粒子)を調製する工程を含む上記透明導電膜の製造方法: 前記金属ナノ粒子(または前記複合金層ナノ粒子)の平均粒子サイズが、1~20nmであることを特徴とする上記透明導電膜の製造方法: 前記金属が2種類の金属種を含み、少なくとも2種類が元素の短周期型周期律表において第4または第5周期の2B、3B、4Bおよび5B族から選ばれる元素であることを特徴とする上記透明導電膜の製造方法: が提供される。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてより詳細に説明する。本発明では、金属ナノ粒子を用いる。前記金属ナノ粒子としては、2種類以上の金属元素を含むナノ粒子を用いるのが好ましい。前記2種類以上の金属を一粒子中に全て含む複合金属ナノ粒子を用いることもできるし、前記2種類以上の金属の一部または全部を、それぞれ異なる粒子中に含む金属ナノ粒子の混合物を用いることもできる(以下、「ナノ粒子」というときは、双方の概念を含む概念で用いる)。中でも、複合金属ナノ粒子を用いるのが好ましい。本明細書において、複合金層ナノ粒子には、複数の金属種が粒子を構成している形態はいずれも含まれる。複数の金属種は相互作用を及ぼし合って存在しているも、別個独立に存在してもよく、具体的には、固溶体、共晶、化合物あるいはそれらが共存している状態、コア-シェル構造、単なる不均一複合体の形態が含まれる。また、ナノ粒子は、表面に金属が露出している部分があればよく、例えば、表面の一部が酸化または水酸化していても金属部分が残存していれば効果を得ることが可能である。

【0011】本発明に用いられるナノ粒子の粒子サイズは、平均で1~20nmであるのが好ましく、1~10nmであるのがより好ましい。また、種々の粒子サイズ効果の発現を利用する場合、いわゆる単分散粒子が好ましい。本発明でいうところの単分散粒子とは、奕動係数が好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下である。ナノ粒子の平均粒子サイズは、透過型電子顕微鏡(TEM)により測定することができる。

【0012】本発明においてナノ粒子は、元素の短周期型周期律表において、第4および第5周期の2B、3B、4Bおよび5B族の少なくとも2種類以上を含むナノ粒子が好ましい。具体的には、InSn、InZn、ZnSn、SbSn、ZnInSnなどの複合金属ナノ粒子、またはこれらを別々の粒子に含む金属ナノ粒子の混合物が好ましい。原子比を全て整数で表示したが、原子比はこれらに限らず、また、任意の比率とすることができる。

【0013】前記ナノ粒子は、還元剤の存在下で、金属種の異なる2種類以上の金属化合物または金属カチオンを還元することによって調製できる。具体的には、金属種の異なる2種類以上の金属化合物を所望の割合で溶媒

4

中に溶解および/または分散させ、必要に応じて加熱して液しく混合しながら適当な還元剤を添加することにより得られる。前記ナノ粒子を合成する際の温度領域は、一般的には、5~95°Cで、反応時間は、一般的には10分~3時間である。還元剤を添加する前の溶液のpHは、調製した粒子の反応収率および組成比に大きく左右する。反応の収率はICPによる化学分析で、各粒子の組成比はFE-TEMなどの高分解TEMにより確認できる。

【0014】上記ナノ粒子の原料となる金属化合物としては、金属のハロゲン化物、硫酸化物、硝酸化物などの無機酸塩; および塩酸、酢酸化物等の有機酸塩; などがある。還元剤としては、テトラヒドロボウ酸塩、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホスフィン酸塩が好ましいが、テトラヒドロボウ酸塩が特に好ましい。またこれらの還元剤と適当な触媒等を併用してもよい。

【0015】前記ナノ粒子を溶解および/または分散させる溶媒としては、水; 酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル; メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルインプロピルケトンなどのケトン; シクロルメタン、1、2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素; ジメチルホルムアミドなどのアミド; シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタンなどの炭化水素; テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル; エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール; 2、2、3、3-テトラプロロプロパンなどのフッ素系溶剤; エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類; などを用いることができる。これらの溶媒は、コロイド粒子の分散性を考慮して、単独または二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0016】上記反応によって、2種類以上の金属を一粒子中に含む複合金属ナノ粒子の、またはそれそれ異なる粒子中に含む金属ナノ粒子の混合物のコロイド分散液が得られる。このコロイド分散液は、未反応物、反応副生成物等の不純物を含んでるので、漏外通過を数回行って不純物を除去した後、塗布液として用いるのが好ましい。過濾後に洗浄する場合は、コロイドが凝集を起こさない洗浄液を用いる。

【0017】コロイド分散液中には、吸着性化合物(分散剤)または界面活性剤等の有機化合物を含有させるのが好ましい。前記吸着性化合物および界面活性剤は、コロイド粒子の表面に吸着等し、コロイド粒子を表面修飾することにより、コロイド分散液の安定性向上およびコロイド粒子の絶縁性確保に寄与する。コロイドは親水性であっても親水性であってもよい。前記吸着性化合物としては、-SH、-CN、-NH<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>OH、-S

(4)

特開2003-249131

5

$\text{OOH}$ 、 $-\text{OPO(OH)}_2$ 、 $-\text{COOH}$ を含有する化合物などが有効であり、これらのうち $-SH$ または $-\text{COOH}$ 含有化合物が好ましい。親水性コロイドの場合は、親水性基（例えば、 $-\text{SO}_3\text{M}$ や $-\text{COOM}$ （Mは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム分子等を表わす））を有する吸着性化合物を使用するのが好ましい。また、アニオン性界面活性剤（例えば、エアロゾルOTやドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等）、ノニオン性界面活性剤（例えばポリアルキルグリコールのアルキルエステルやアルキルフェニルエーテル等）、フッ素系界面活性剤、親水性高分子（例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等）をコロイド分散液中に含有させるのも好ましい。

【0018】前記コロイド分散液中には、前記吸着性化合物等の有機化合物の他にも帯電防止剤、UV吸収剤、可塑剤、高分子バインダー等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0019】前述の方法で調製したコロイド分散液中の不要な塩は、遠心分離法、電気透析法、限外濾過法などの脱塩法により除去した後、塗布液として用いるのが好ましい。塗布液として用いるためには、コロイド分散液の電気伝導度は $1,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であるのが好ましく、 $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であるのがより好ましい。

【0020】その後、溶媒をさらに加えて、または濃縮して、所望の濃度に調整して、塗布液として用いる。

【0021】本発明の製造方法は、前記塗布液を、基板上に塗布して塗布層を形成する塗布工程と、該塗布層を乾燥する乾燥工程と、前記塗布層を焼成して透明導電膜とする焼成工程とを含み、前記塗布工程、前記乾燥工程および前記焼成工程のいずれかの工程で、ナノ粒子に含まれる金属が酸化されて金属酸化物となることを特徴とする。前記ナノ粒子中の金属は、塗布工程、乾燥工程および焼成工程のいずれかの工程で金属酸化物に変化し、粒子体積が増大し、粒子間の接触部分が増加する。さらに前記ナノ粒子は、焼成工程において粒子間が融着し、導電性および透明性の高い透明導電膜となる。その結果、比抵抗値が低くかつ光透過率の高い透明導電膜となる。また、本発明の製造方法は、蒸着法等に使用する大型な装置が不要であり、容易に大面积の透明導電膜を製造できるので、製造をスケールアップする場合に特に有利である。

【0022】前記塗布工程では、基板上に前記塗布液を塗布して塗布層を形成する。塗布方法については特に制限はなく、スピンドルコート、ディップコート、エクストラージョンコート、バーコートなど種々の方法を利用することができます。酸素存在下、例えば、空气中で塗布工程を実施することにより、前記塗布液中のナノ粒子の酸化が、または基板上で前記ナノ粒子の酸化が進行する。

【0023】本発明に使用する基板の材料としては、石英ガラス、無アルカリガラス、結晶化透明ガラス、バイレックス（登録商標）ガラス、サファイア等のガラス； $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、GGG（ガドリウム・ガリウム・ガーネット）等の無機材料；ポリカーボネート；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；ポリアリレート；ポリサルファン；ポリエーテルサルファン；ポリイミド；フッ素樹脂；フェノキシ樹脂；ポリオレフィン系樹脂；ナイロン；スチレン系樹脂；ABS樹脂；金属；等を挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。用途に応じてこれらの材料から適宜選択して、フィルム状等の可焼性支持体、または剛性のある支持体とすることができます。なお、前記基板の形状は円盤状、カード状、シート状などいずれの形状であってもよい。

【0024】前記基板と前記透明導電膜との間に、前記支持体表面の平面性の改善、接着力の向上および透明導電膜の変質防止などの目的で、下塗層を設けてもよい。該下塗層の材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリラミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；熱硬化性または光・電子線硬化樹脂；およびカップリング剤などの表面改質剤等が挙げられる。前記下塗り層の材料としては、支持体と微粒子層との密着性に優れている材料が好ましく、具体的には、熱硬化性または光・電子線硬化樹脂、およびカップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、ゲルマニウム系カップリング剤アルミニウム系カップリング剤など）が好ましい。

【0025】前記下塗層は、上記材料を適当な浴媒に溶解または分散させて塗布液を調製し、該塗布液をスピンドルコート、ディップコート、エクストラージョンコート、バーコートなどの塗布法を利用して支持体表面に塗布することにより形成することができる。前記下塗層の厚さ（乾燥時）は、一般に $0.001 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0026】前記塗布工程の後、前記塗布層を乾燥して、塗布層中の溶媒を除去する。酸素存在下、例えば、空气中で前記塗布層を乾燥することにより、塗布層中の前記金属ナノ粒子の酸化が進行する。なお、乾燥工程とは、コロイド溶液の分散媒を除去する工程という意味で用いる。乾燥工程は他の工程の一部として行われてもよ

(5)

7

く、例えば、塗布時減圧環境のまま焼成する場合は、焼成工程の前段階が乾燥工程を兼ねることになる。

【0027】前記乾燥工程の後、前記塗布層を焼成して、透明導電膜とする。酸素の存在下、例えば、空気中で焼成を実施することにより、前記金属ナノ粒子の酸化が進行する。焼成により、前記塗布層中の金属ナノ粒子は溶融して連続となり、および塗布層中に含まれる有機化合物は焼成により除去され、導電性が発現する。焼成は、例えば、電気炉等を用いて行うことができる。焼成温度は、一般的には100～600°Cが好ましく、300～500°Cがより好ましく、焼成時間は10分間～4時間が好ましく、20分間～1時間がより好ましい。金属ナノ粒子の酸化を進行させるために、空気中で所定の温度で所定の時間焼成した後、アルゴン等の不活性ガスまたは窒素ガスの雰囲気下で焼成することもできる。

【0028】製造された透明導電膜は高い導電性を有する。前記透明導電膜の表面抵抗値は、500Ω/□以下であるのが好ましく、100Ω/□以下であるのがより好ましい。また、製造された透明導電膜は、可視光域の光に対して高い光透過率を有し、光透過率は550nmにおいて、80%以上であるのが好ましく、90%以上であるのがより好ましい。

【0029】前記透明導電膜の膜厚については、特に制限はないが、5～1000nmが好ましく、10～500nmがより好ましい。膜厚を厚くしたい場合は必要に応じて多層塗布を行うこともできる。また、前記透明導電膜中の金属または複合金属の含有量については、用いた金属の種類、用途に応じて、好ましい範囲も異なるが、一般的には、10～10000mg/m<sup>2</sup>が好ましく、20～50000mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0030】本発明の透明導電性膜は、その後、所望によりバーニング等の加工処理を施した後、例えば、液晶表示素子（LCD）、タッチパネル、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトルミネッセンス（EL）素子等の電極に適用することができる。

【0031】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試験、物質量とその割合、操作等は本発明の主旨から逸脱しない限り適宜変更することができる従って本発明の範囲は以下の具体例に制限されるものではない。

【0032】【例1：NaBH<sub>4</sub>を用いたSn/I<sub>n</sub>複合ナノ粒子の調製】塩化インジウム（III）4.97g、塩化ズズ（IV）五水和物0.877gおよびL-酒石酸10.1gを脱酸素水250mLに溶解させ、十分搅拌してA-1液を調製した。また、水酸化カリウム13.4gを脱酸素水200mLに溶解させ、充分搅拌してB液を調製した。さらにテトラヒドロオウ酸ナトリウム7.15gを脱酸素水50mLに溶解し、充分搅拌してC液を調製した。室温で500mLの三ツ口フランコに、A-2液とB液とを混合して、充分に搅拌した。溶液のpHは8.5であった。この混合溶液に還元剤であるC液を添加すると、直ちに発泡した。反応容器を高温槽に移して昇温させると、還元が始まり、溶液は透明から茶褐色へと変化し、Sn/I<sub>n</sub>複合ナノ粒子の分散液が得られた。反応は60°Cで60分間行い、終了後、自然冷却で室温まで降温させた。

特開2003-249131

8

の三ツ口フランコに、A-1液とB液とを混合して、充分に搅拌した。溶液のpHは8.5であった。この混合溶液に還元剤であるC液を添加すると、直ちに発泡した。反応容器を高温槽に移して昇温させると、還元が始まり、溶液は透明から茶褐色へと変化し、Sn/I<sub>n</sub>複合ナノ粒子の分散液が得られた。反応は60°Cで60分間行い、終了後、自然冷却で室温まで降温させた。

【0033】【例2：NaBH<sub>4</sub>を用いたSb/Sn複合ナノ粒子の調製】塩化ズズ（IV）五水和物7.89g、塩化アンチモン（III）0.57gおよびL-酒石酸10.1gを脱酸素水250mLに溶解させ、充分搅拌してA-2液を調製した。また、水酸化カリウム13.4gを脱酸素水200mLに溶解させ、充分搅拌してB液を調製した。さらにテトラヒドロオウ酸ナトリウム7.15gを脱酸素水50mLに溶解し、充分搅拌してC液を調製した。室温で500mLの三ツ口フランコに、A-2液とB液とを混合して、充分に搅拌した。溶液のpHは8.5であった。この混合溶液に還元剤であるC液を添加すると、直ちに発泡した。反応容器を高温槽に移して昇温させると、還元が始まり、溶液は透明から茶褐色へと変化し、Sb/Sn複合ナノ粒子の分散液が得られた。反応は60°Cで60分間行い、終了後、自然冷却で室温まで降温させた。

【0034】【例3：Sn/I<sub>n</sub>水酸化物粒子の調製】塩化インジウム（III）4.97gと、塩化ズズ（IV）五水和物0.877gと、脱酸素水250mLに溶解させ、充分搅拌してA-3液を調製した。500mLの三ツ口フランコに、A-3液を入れ、0°Cに冷やしながら12%アンモニア水を滴下させ、Sn/I<sub>n</sub>水酸化物粒子の分散液を得た。溶液のpHは8.5、反応時間は60分間であった。

【0035】【例4：Sb/Sn水酸化物粒子の調製】塩化ズズ（IV）五水和物7.89gと塩化アンチモン（III）0.57gと、脱酸素水250mLに溶解させ、充分搅拌してA-4液を調製した。500mLの三ツ口フランコに、A-3液を入れ、0°Cに冷やしながら12%アンモニア水を滴下させ、Sb/Sn水酸化物粒子の分散液を得た。溶液のpHは8.5、反応時間は60分間であった。

【0036】例1～例5の複合ナノ粒子を調製後、溶液を窒素雰囲気下で沈殿物と上澄み液が完全に分離するまで静置した。上澄み液のみを廻却した後、脱酸素水を適量添加して搅拌した後、再び静置して沈殿物と上澄み液を分離した。この操作を上澄み液の電気伝導度が10μS/cm以下になるまで繰り返した。沈殿物は最後に遠心分離でさらに搅拌した。遠心分離の条件は2000r/minで5分間であった。遠心分離後、上澄み液を廻却し、適当な濃度になるように水を添加し、酢酸とアンモニア水でpH4に調整した。この溶液を空气中で激烈に搅拌すると、例1および例2の試料は、黒褐色の溶液か

(5)

特開2003-249131

9

ら薄い青色の透明溶液となった（コロイド1およびコロイド2）。一方、例3および例4に記載の試料は、白濁した溶液が透明な溶液となった（コロイド3およびコロイド4）。こうして得られた粒子の平均粒子サイズは、コロイド1では3.5nm、コロイド2では3.8nm、コロイド3では3.4nmおよびコロイド4では3.6nmであった。

【0037】調製したコロイド分散液1～4の各々を、0.5mLを50mm×50mmのガラス基板上にのせ回転数500～2000rpmで20秒間スピンドルコートして塗布した。このようにして得られた薄膜は80°Cで2時間乾燥させた。乾燥を終了した薄膜は、電気炉を用いて空気雰囲気下で500°Cで30分間焼成した後、さ\*

10

\*らにアルゴン雰囲気下で500°Cで30分間焼成した。コロイド1およびコロイド3を塗布、乾燥後上記条件で焼成した試料のXRDは、結晶性のITOのピークを示した。またコロイド2およびコロイド4を塗布、乾燥後上記条件で焼成した試料のXRDは、結晶性のATOのピークを示した。

【0038】焼成後の薄膜の比抵抗値は三菱油化製のローレスタMCP-T600により、光透過率は島津製作所製のUV-3100PCによりそれぞれ測定した。表1に各試料の表面抵抗値、膜厚および光透過率をまとめた。

【0039】

【表1】

試料	材料	表面抵抗値 (Ω/□)	膜厚 (μm)	光透過率 (550nm)
コロイド1 (本発明)	ITO	70	0.52	0.85
コロイド2 (本発明)	ATO	500	0.56	0.89
コロイド3 (比較例)	ITO	350	0.54	0.79
コロイド4 (比較例)	ATO	900	0.52	0.82

【0040】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、金属ナノ粒子を含むコロイド溶液を基板に塗布し、塗布、乾燥または焼成のいずれかの工程で金属粒子を金属酸化物に変換することにより、比抵抗値が低く且つ光透過率の高い透明導電膜の製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、簡易な操作により大面积の透明導電膜を製造可能な製造方法を提供することができる。